

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-181476

(43) 公開日 平成9年(1997)7月11日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 5 K 9/00			H 0 5 K 9/00	M
C 2 3 C 14/06			C 2 3 C 14/06	T
H 0 1 F 10/16			H 0 1 F 10/16	
// C 2 3 C 14/35			C 2 3 C 14/35	Z
14/58			14/58	A
審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 6 頁)				

(21) 出願番号 特願平7-338404

(22) 出願日 平成7年(1995)12月26日

特許法第30条第1項適用申請有り 平成7年8月29日  
 社団法人電気学会主催の「マグネティックス研究会」に  
 おいて文書をもって発表

(71) 出願人 000006183

三井金属鉱業株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目1番1号

(72) 発明者 島田 寛

宮城県仙台市青葉区桜ヶ丘7丁目37-10

(72) 発明者 北上 修

宮城県仙台市泉区館1丁目6-16

(72) 発明者 加藤 和照

宮城県仙台市太白区門前町4-2 大年寺  
コーポ1-F

(72) 発明者 李 衛東

宮城県仙台市宮城野区幸町5-5

(74) 代理人 弁理士 山下 稔平

(54) 【発明の名称】 超微結晶磁性膜からなる電波吸収体

(57) 【要約】

【課題】 高周波領域における電波吸収特性に優れた超微結晶磁性膜からなる電波吸収体を提供する。

【解決手段】 セラミックス相と強磁性超微結晶相とを含んでなる超微結晶磁性膜からなる電波吸収体であって、セラミックス相がO, N, Cのうちの少なくとも1つとこれらに対する親和性が強磁性超微結晶相を構成する元素Fe, Coよりも高い少なくとも2つのセラミックス相構成元素B, Al, Si, Zr, Hf, Gd, Smとを含んで構成されており、10MHz~10GHzの領域内の周波数において透磁率実数成分の値0.1以下且つ透磁率虚数成分/透磁率実数成分の値5以上且つ電気抵抗率500 [ $\mu\Omega\text{cm}$ ] 以上を実現できる様にした。セラミックス相構成元素を複数用いることで、高周波領域における電波吸収特性に優れた超微結晶磁性膜からなる電波吸収体を比較的低い温度下で製造できる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 セラミックス相と強磁性超微結晶相とを含んでなる超微結晶磁性膜からなる電波吸収体であつて、前記セラミックス相が酸素、窒素及び炭素のうちの少なくとも1つとこれらに対する親和性が前記強磁性超微結晶相を構成する元素よりも高いセラミックス相構成元素とを含んで構成されていることを特徴とする、電波吸収体。

【請求項2】 セラミックス相と強磁性超微結晶相とを含んでなる超微結晶磁性膜からなる電波吸収体であつて、前記セラミックス相を酸素、窒素及び炭素のうちの少なくとも1つとこれらに対し親和性のあるセラミックス相構成元素とを用いて構成することによって10MHz～10GHzの領域内の周波数において透磁率実数成分の値0.1以下且つ電気抵抗率500[ $\mu\Omega\text{cm}$ ]以上を実現できる様にしてなることを特徴とする、電波吸収体。

【請求項3】 10MHz～10GHzの領域内の周波数において透磁率虚数成分／透磁率実数成分の値が5以上となる状態を実現できる様にしてなることを特徴とする、請求項2に記載の電波吸収体。

【請求項4】 前記セラミックス相は前記セラミックス相構成元素を複数含んで構成されていることを特徴とする、請求項1～3のいずれかに記載の電波吸収体。

【請求項5】 前記セラミックス相構成元素はホウ素、アルミニウム、シリコン、ジルコニウム、ハフニウム、ガドリニウムまたはサマリウムであることを特徴とする、請求項1～4のいずれかに記載の電波吸収体。

【請求項6】 前記セラミックス相はホウ素とアルミニウム、シリコン、ジルコニウム、ハフニウム、ガドリニウムまたはサマリウムのうちの少なくとも1つとを含んで構成されていることを特徴とする、請求項5に記載の電波吸収体。

【請求項7】 前記強磁性超微結晶相は鉄及びコバルトのうちの少なくとも1つを含んで構成されていることを特徴とする、請求項1～6のいずれかに記載の電波吸収体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電波吸収技術に属するものであり、特にセラミックス相と強磁性超微結晶相とを含んでなる超微結晶磁性膜からなる電波吸収体に関する。

## 【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】高度情報化社会の進展と電子技術の進歩とに伴い、電子機器の多機能化やデジタル化が加速度的に進んでいる。これに伴い、各種電子機器からの電磁波の漏洩による電波障害が問題となっている。

【0003】そこで、このような電波障害を発生させな

いため或は障害電波の侵入を防止するために、各種電子機器などを電波吸収体により覆って電磁波を外へ漏洩させない様にしたり或は外部からの電波の侵入を阻止することがなされている。

【0004】従来使用されている電波吸収体としては、ゴムや樹脂等の導電損失材料やフェライト等の磁性損失材料が挙げられる。電子機器等で問題となる周波数帯域は100MHz～10GHzの高周波帯域であり、この帯域では主として磁性損失材料が電波吸収体として選択される。

【0005】この電波吸収体としての磁性損失材料には、所望の高周波領域で、渦電流による電磁波の反射を防止するために電気抵抗率が大きいこと、及び入射する電磁波を効率よく吸収するために複素透磁率の実数成分 $\mu'$ が小さく且つ複素透磁率の虚数成分（遅れ成分） $\mu''$ が大きいこと、が求められる。

【0006】しかして、磁性損失材料からなる電波吸収体として現在用いられているフェライトは、電気抵抗率が500 $\Omega\text{m}$ と著しく大きいものの、図8に示されている様に、例えば1GHzにおいて複素透磁率実数成分 $\mu'$ が1であり十分小さくはなく且つ複素透磁率虚数成分 $\mu''$ が3であり十分大きくはないため電磁波を良好に吸収するためには約14mmもの厚さを必要とする。このため、小型化が指向される電子機器への適用は困難であり、またレーダー電波やテレビジョン放送電波の反射防止のために建築物などの大面積の表面に適用するには量が多くなり過ぎて費用の面で実現困難である。更に、フェライトは基本的に鉄系酸化物材料であるため比重が5程度と大きく、重量の点でも問題が生ずる。

【0007】ところで、最近、磁気ヘッドやマイクロ磁気デバイスの材料として、強磁性超微結晶をセラミックス相中に分散した形態のヘテログラニュラー構造の膜（超微結晶磁性膜）が提案されている。

【0008】超微結晶磁性膜を製造する方法としては、鉄（Fe）やコバルト（Co）等の強磁性元素ならびに酸素（O）、窒素（N）及び炭素（C）とこれらに対し親和性の高いセラミックス相構成元素とを同時にスパッタしてこれら元素を含むアモルファス膜を成膜し、次いで該アモルファス膜を熱処理することでセラミックス相中に強磁性超微結晶を生成させ2相構造を得ることが提案されている。

【0009】以上の様な超微結晶磁性膜によれば、強磁性超微結晶による軟磁性とセラミックス相による高電気抵抗率とを実現し、これによって渦電流損失を低減して高周波領域での高透磁率を実現できる。

【0010】しかして、従来より研究及び提案されている超微結晶磁性膜は、磁気ヘッドのためのものが大部分であり、その用途におけるガラス溶着封止等の高温熱処理に耐え得る十分な耐熱性を考慮したものであった。また、従来の超微結晶磁性膜では、O、N及びCに対し親

和性の高いセラミックス相構成元素としては1種類のものが用いられてるのが一般的である。

【0011】即ち、従来、超微結晶磁性膜を高周波領域での電波吸収体として利用することは提案されていない。

【0012】ところで、超微結晶磁性膜を電波吸収体として利用する際には、該超微結晶磁性膜を例えば有機フィルム上に作製することが要求されると考えられる。そのためには、成膜時点あるいはその後の熱処理の際の温度が有機フィルムの耐熱温度（例えば350℃）以下の低温であることが要求される。

【0013】本発明は、高周波領域における電波吸収特性に優れた電波吸収体を提供することを目的とするものである。

【0014】更に、本発明は、高周波領域における電波吸収特性に優れた超微結晶磁性膜からなる電波吸収体を提供することを目的とするものである。

【0015】更に、本発明は、高周波領域における電波吸収特性に優れた超微結晶磁性膜からなる電波吸収体を比較的低い温度下で製造できる様にし、かくして有機フィルム等の比較的耐熱性の低い基材上での超微結晶磁性膜電波吸収体の作製を可能ならしめることを目的とするものである。

【0016】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、以上の如き目的を達成するものとして、セラミックス相と強磁性超微結晶相とを含んでなる超微結晶磁性膜からなる電波吸収体であって、前記セラミックス相が酸素、窒素及び炭素のうちの少なくとも1つとこれらに対する親和性が前記強磁性超微結晶相を構成する元素よりも高いセラミックス相構成元素とを含んで構成されていることを特徴とする、電波吸収体、が提供される。

【0017】また、本発明によれば、以上の如き目的を達成するものとして、セラミックス相と強磁性超微結晶相とを含んでなる超微結晶磁性膜からなる電波吸収体であって、前記セラミックス相を酸素、窒素及び炭素のうちの少なくとも1つとこれらに対し親和性のあるセラミックス相構成元素とを用いて構成することによって10MHz～10GHzの領域内の周波数において透磁率実数成分の値0.1以下且つ電気抵抗率500[ $\mu\Omega\text{cm}$ ]以上を実現できる様にすることを特徴とする、電波吸収体、が提供される。

【0018】本発明の一態様においては、10MHz～10GHzの領域内の周波数において透磁率虚数成分/透磁率実数成分の値が5以上好ましくは10以上更に好ましくは50以上となる状態を実現できる様にしている。

【0019】電気抵抗率は例えば $10^5$ [ $\mu\Omega\text{cm}$ ]以下であり、透磁率虚数成分は例えば5以上2000以下である。

【0020】本発明の一態様においては、前記セラミックス相は前記セラミックス相構成元素を複数含んで構成されている。

【0021】本発明の一態様においては、前記セラミックス相構成元素はホウ素、アルミニウム、シリコン、ジルコニウム、ハフニウム、ガドリニウムまたはサマリウムである。

【0022】本発明の一態様においては、前記セラミックス相はホウ素とアルミニウム、シリコン、ジルコニウム、ハフニウム、ガドリニウムまたはサマリウムのうちの少なくとも1つとを含んで構成されている。

【0023】本発明の一態様においては、前記強磁性超微結晶相は鉄及びコバルトのうちの少なくとも1つを含んで構成されている。

【0024】

【作用】セラミックス相と強磁性超微結晶相とを含んでなる超微結晶磁性膜を電波吸収体として利用し、該超微結晶磁性膜のセラミックス相を酸素、窒素及び炭素のうちの少なくとも1つとこれらに対し親和性のあるセラミックス相構成元素とを用いて構成することによって、10MHz～10GHzの領域内の周波数において透磁率実数成分の値0.1以下で透磁率虚数成分/透磁率実数成分の値5以上で且つ電気抵抗率500[ $\mu\Omega\text{cm}$ ]以上の電波吸収体を得ることができ、これによれば高周波領域における優れた電波吸収特性が得られる。

【0025】特に、上記超微結晶磁性膜の製造において、セラミックス相を、酸素、窒素及び炭素のうちの少なくとも1つとこれらに対する親和性の高い少なくとも2つのセラミックス相構成元素とから構成することで、350℃以下の比較的低い温度で熱処理しても、高周波領域における優れた電波吸収特性をもつ電波吸収体を得ることができる。これにより、有機フィルム等の比較的耐熱性の低い基材上での超微結晶磁性膜電波吸収体の作製が可能となる。

【0026】本発明の電波吸収体によれば、高周波領域で、電気抵抗率が大きいので渦電流による電磁波の反射を防止でき、更に複素透磁率の実数成分 $\mu'$ が小さく且つ複素透磁率の虚数成分（遅れ成分） $\mu''$ が大きいので入射電磁波を効率よく吸収することができ、優れた電波吸収特性が得られる。

【0027】

【発明の実施の形態及び実施例】以下、図面を参照しながら本発明の実施の形態及び実施例を説明する。

【0028】尚、以下において、磁気的特性のデータについてはVSM（振動試料型磁束計）により、電気抵抗率については直流四端子法により、膜の結晶相と平均結晶粒径についてはCuK $\alpha$ 線を用いたX線回折法により、それぞれ測定したものである。透磁率の測定はワントーン・コイル法により行なった。

【0029】（1）基板としてスライドガラス（松浪製

#7059)を用い、該基板上に、RFマグネトロンスパッタ法を用いて、次の様にして超微結晶磁性膜等の磁性膜を製造した：

成膜装置：RFマグネトロンスパッタ装置

ターゲット：99.99%Feに $B_2O_3$ チップ及び $Al_2O_3$ チップを載せたもの

成膜条件：

到達圧力 $<2 \times 10^{-6}$  [Torr]

アルゴン圧力 $=4$  [mTorr]

成膜速度 $=30 \sim 80$  [ $\text{\AA}/\text{min}$ ]

熱処理条件：

到達圧力 $<5 \times 10^{-6}$  [Torr]

処理時圧力 $<1 \times 10^{-6}$  [Torr]

処理時間 $=1$  [時間]

直流磁場 $=500$  [Oe]。

【0030】上記熱処理の際の温度（アニール温度 $T_a$ ）を変化させた場合に得られる磁性膜の飽和磁化（ $4\pi Ms$ ）、保磁力（ $H_c$ ）及び電気抵抗率（ $\rho$ ）の変化を図1に示す。また、図2には、それぞれの熱処理条件で得られた磁性膜のX線回折パターンを示す。

【0031】図2から、成膜直後はアモルファスであるが、アニール温度 $200^\circ\text{C}$ では結晶化が生じ（超微結晶磁性膜化）、ピーク中心が $\alpha\text{-Fe}$ の位置となることがわかる。これは、 $200^\circ\text{C}$ の低温から既に $\alpha\text{-Fe}$ の析出とFe中のセラミックス構成元素と酸素の吐出しが始まっているものと推察される。

【0032】図1から、保磁力 $H_c$ が最低となるアニール温度は $250^\circ\text{C}$ であり、その際に得られる超微結晶磁性膜の電気抵抗率 $\rho$ は $2100$  [ $\mu\Omega\text{cm}$ ]で飽和磁化 $4\pi Ms$ は $9.81$  [kG]であった。

【0033】尚、得られた超微結晶磁性膜の組成は原子比で $Fe_{88}B_4Al_{16}O_{27}$ であった。

【0034】この超微結晶磁性膜の透磁率（Permeability）の周波数（Frequency）依存性を、図3に示す。図3から、 $970\text{MHz} \sim 1.1\text{GHz}$ の高周波領域において、透磁率実数成分 $\mu'$ が $0.1$ 以下と著しく小さく、且つ透磁率虚数成分 $\mu''$ が $5$ 以上であり、 $\mu''/\mu'$ が $50$ 以上と著しく大きいことがわかる。

【0035】以上の様に、十分な低温熱処理にて、 $1\text{mm}$ 程度の膜厚でも高周波領域にて高電気抵抗率且つ高電波吸収性の超微結晶磁性膜からなる電波吸収体を実現することができた。

【0036】（2）スパッタ時に、ターゲットとして99.99%Feに $Al_2O_3$ チップのみを載せたものを使用する以外は上記と同様にして磁性膜を製造した。

【0037】上記熱処理の際の温度（アニール温度 $T_a$ ）を変化させた場合に得られる磁性膜の飽和磁化（ $4\pi Ms$ ）、保磁力（ $H_c$ ）及び電気抵抗率（ $\rho$ ）の変化を図4に示す。また、図5には、それぞれの熱処理条件

で得られた磁性膜のX線回折パターンを示す。

【0038】図5から、成膜直後から既に平均結晶粒径約 $40\text{\AA}$ の結晶相が析出しており、この結晶相はアニール温度 $400^\circ\text{C}$ まで殆ど同じであり結晶成長が抑制されていることがわかる。また、アニール温度が増加するとともに、ピーク中心が $\alpha\text{-Fe}$ （ $110$ ）に近付いていくことがわかる。これは、アニール温度の増加に伴って $\alpha\text{-Fe}$ が析出しFe中のセラミックス構成元素と酸素が吐出されているものと推察される。

10 【0039】図4から、保磁力 $H_c$ が最低となるアニール温度は $400^\circ\text{C}$ であるが、 $250 \sim 350^\circ\text{C}$ において比較的低い保磁力が得られる。アニール温度 $250 \sim 350^\circ\text{C}$ の場合に得られる超微結晶磁性膜の電気抵抗率 $\rho$ は約 $2000 \sim 4000$  [ $\mu\Omega\text{cm}$ ]である。

【0040】尚、得られた超微結晶磁性膜の組成は原子比で $Fe_{89}Al_{17}O_{24}$ であった。

20 【0041】アニール温度は $400^\circ\text{C}$ で得られる超微結晶磁性膜の電気抵抗率 $\rho$ は約 $1000$  [ $\mu\Omega\text{cm}$ ]で飽和磁化 $4\pi Ms$ は $8.82$  [kG]であった。この超微結晶磁性膜の透磁率（Permeability）の周波数（Frequency）依存性を、図6に示す。図6から、 $930\text{MHz} \sim 1.1\text{GHz}$ の高周波領域において、透磁率実数成分 $\mu'$ が $0.1$ 以下と著しく小さく、且つ透磁率虚数成分 $\mu''$ が $5$ 以上であり、 $\mu''/\mu'$ が $50$ 以上と著しく大きいことがわかる。

【0042】以上の様に、低温熱処理にて、 $1\text{mm}$ 程度の膜厚でも高周波領域にて高電気抵抗率且つ高電波吸収性の超微結晶磁性膜からなる電波吸収体を実現することができた。

30 【0043】（3）以上の実施例において、 $B_2O_3$ の代わりにBNやB<sub>4</sub>Cを用いた場合、 $Al_2O_3$ の代わりにAlの窒化物や炭化物を用いた場合、及び、Alの代わりにシリコン（Si）やジルコニウム（Zr）やハフニウム（Hf）やガドリニウム（Gd）やサマリウム（Sm）を用いた場合にも同様の結果が得られた。

【0044】（4）スパッタ時に、ターゲットとして99.99%Feに $Gd_2O_3$ チップのみを載せたものを使用する以外は上記と同様にして磁性膜を製造した。アニール温度は $350^\circ\text{C}$ とした。

40 【0045】得られた超微結晶磁性膜の組成は原子比で $Fe_{70}Gd_{10}O_{20}$ であり、電気抵抗率 $\rho$ は約 $1000$  [ $\mu\Omega\text{cm}$ ]であった。

【0046】この超微結晶磁性膜の透磁率（Permeability）の周波数（Frequency）依存性を、図7に示す。図7から、 $900\text{MHz} \sim 2.3\text{GHz}$ の高周波領域において、透磁率実数成分 $\mu'$ が $0.1$ 以下と著しく小さく、且つ透磁率虚数成分 $\mu''$ が $5$ 以上であり、 $\mu''/\mu'$ が $50$ 以上と著しく大きいことがわかる。

50 【0047】以上の様に、十分な低温熱処理にて、 $1\text{mm}$

m程度の膜厚でも高周波領域にて高電気抵抗率且つ高電波吸収性の超微結晶磁性膜からなる電波吸収体を実現することができた。

【0048】

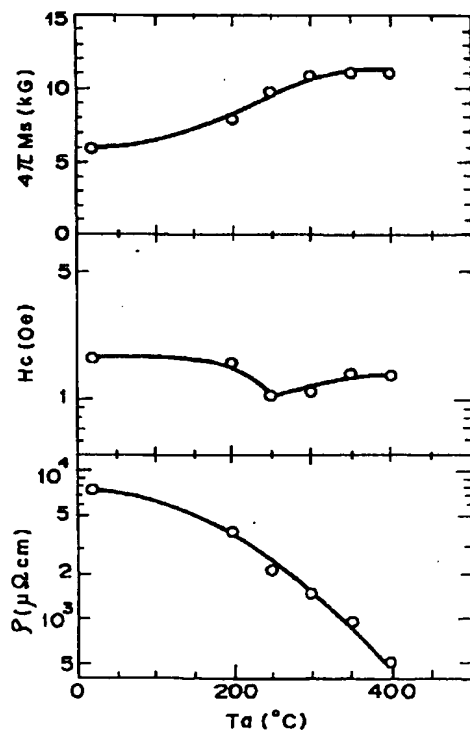
【発明の効果】以上の様に、本発明によれば、高周波領域における電波吸収特性に優れた超微結晶磁性膜からなる電波吸収体が提供される。

【0049】更に、本発明によれば、セラミックス相を、酸素、窒素及び炭素のうちの少なくとも1つとこれらに対する親和性の高い少なくとも2つのセラミックス相構成元素とから構成することで、高周波領域における電波吸収特性に優れた超微結晶磁性膜からなる電波吸収体を比較的低い温度下で製造できる、かくして有機フィルム等の比較的耐熱性の低い基材上での超微結晶磁性膜電波吸収体の作製が可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】アニール温度を変化させた場合に得られる磁性\*

【図1】



\* 膜の飽和磁化、保磁力及び電気抵抗率の変化を示すグラフである。

【図2】磁性膜のX線回折パターンを示すグラフである。

【図3】超微結晶磁性膜の透磁率の周波数依存性を示すグラフである。

【図4】アニール温度を変化させた場合に得られる磁性膜の飽和磁化、保磁力及び電気抵抗率の変化を示すグラフである。

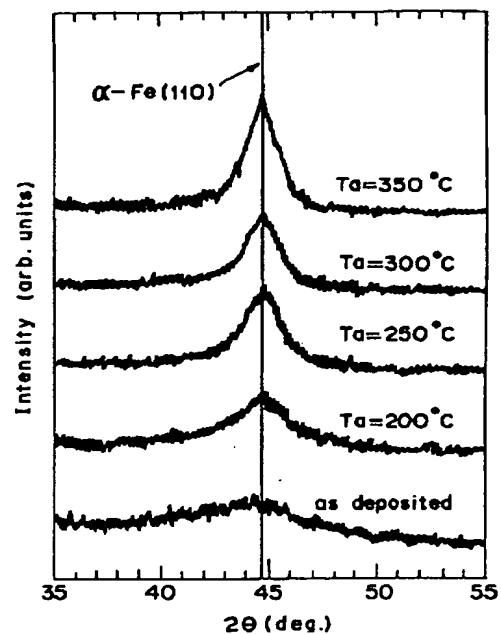
【図5】磁性膜のX線回折パターンを示すグラフである。

【図6】超微結晶磁性膜の透磁率の周波数依存性を示すグラフである。

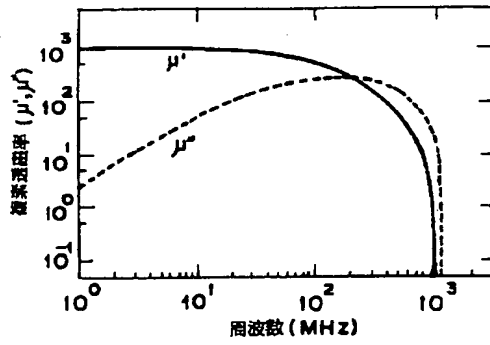
【図7】超微結晶磁性膜の透磁率の周波数依存性を示すグラフである。

【図8】フェライト膜の透磁率の周波数依存性を示すグラフである。

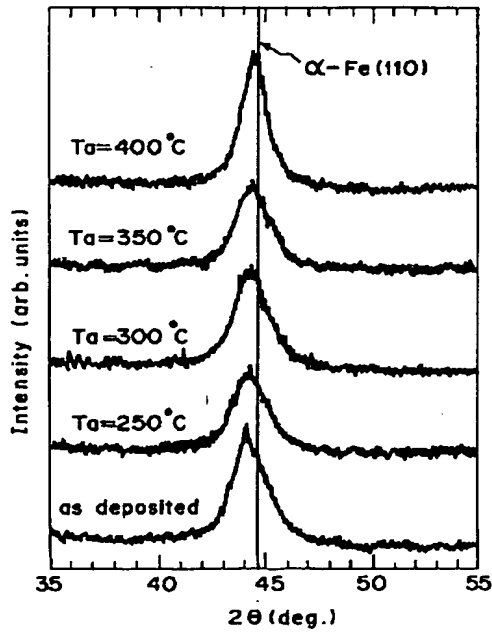
【図2】



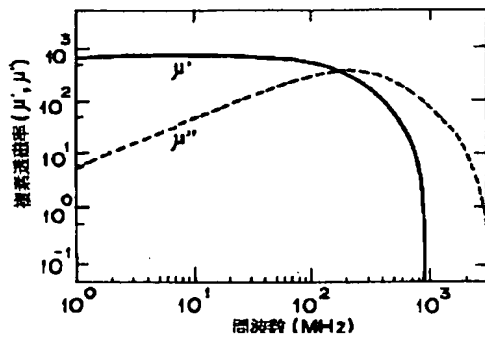
【図 3】



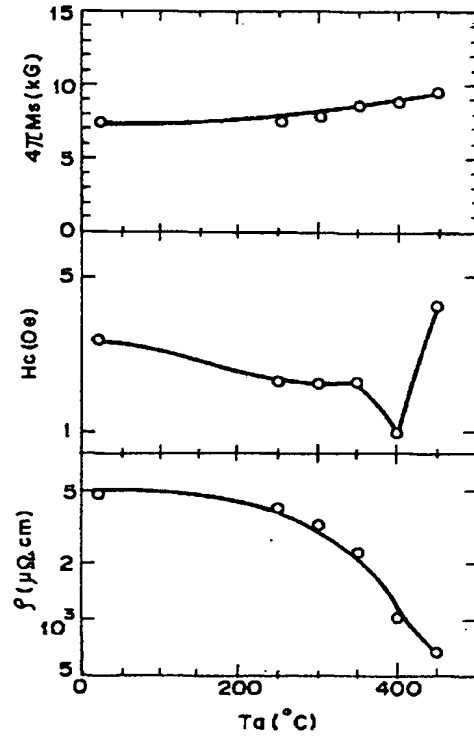
【図 5】



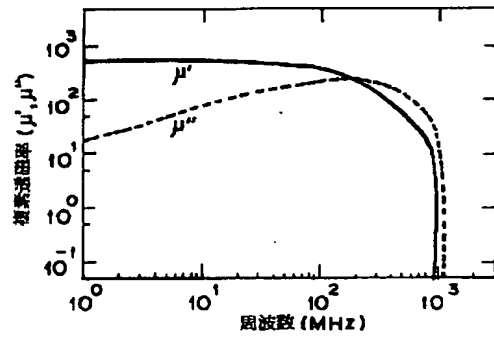
【図 7】



【図 4】



【図 6】



【図 8】

